

197465 本

87.1P

| | |
|------|-------------|
| 申請日期 | 81-06-18 |
| 案號 | 81103725 |
| 類別 | cop J 17862 |

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

| | | |
|--------------|---------------|--|
| 一、發明 創作名稱 | 中文 | 高耐熱性接著劑組成物 |
| | 英文 | Thermal Resistant Adhesive Composition |
| 二、發明 創作人 | 姓名 | 潘金平、王宗雄、徐盛耀、李宗銘、何泗銘 |
| | 籍貫 (國籍) | 中華民國 |
| | 住、居所 | 新竹市建新路110巷12弄5號3F 台中縣大里鄉青松街124-9號 台中縣潭子鄉潭興路二段261巷31號 台南市金華路一段116巷16號 新竹市光復路二段393巷11號2F |
| | 姓名 (名稱) | 財團法人工業技術研究院 |
| 三、申請人 | 籍貫 (國籍) | 中華民國 |
| | 住、居所 (事務所) | 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 |
| | 代表人 姓名 | 林垂宙 |

197465

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

高耐熱性接著劑組成物

)

本發明高耐熱性接著劑組成物為由巴比土酸(BTA)或其衍生物改質之雙馬來亞醯胺樹脂(BMI)摻合以環氧樹脂改質的聚醯胺醯亞胺而製成。玻璃轉換溫度 T_g 280°C以上，接著強度及耐熱性均佳，尺寸收縮率小。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：

)

附註：本案已向

國(地區) 申請專利·申請日期：

案號：

五、發明說明()

發 明 背 景

本發明係有關一種高耐熱性接著劑組成物。

軟性印刷電路板(*flexible printed circuit, FPC*)之各種電子元件係以焊錫黏著於印刷電路板之銅箔上，電子元件使用時會產生熱量，且元件密度(構裝密度)越大，軟性印刷電路板層數越多，產生之熱量越多，溫度越高，故積層材料所用之接著劑需能耐高溫，且高溫下不變質，即具高溫穩定性(以玻璃轉換溫度 *glass transition temperature, Tg* 表示之)。

3層軟性印刷電路板或3層捲帶式自動接合(*tape automatic bonding, TAB*)所用接著劑，多為壓克力(*acrylic*)，或環氧樹脂(*epoxy*)系列。惟兩者之玻璃轉換溫度及耐熱性均較基材聚亞醯胺(*polyimide, PI*)低或差很多，於電子元件構裝密度日漸增加時，常不適用。

雙馬來醯亞胺(*bismaleimide, BMI*)之耐熱性與聚亞醯胺相似，且具反應性，故可用以改善一般接著劑之耐熱性。惟因其反應方式為交聯(*crosslinking*)作用，反應後產物較硬脆，直接使用，較不適合。故需將 *BMI* 予以改質以使其具柔軟性。

日本專利昭61-98782所揭示者為 *BMI/PAI* 系耐熱性接著劑組成物。其特徵為先使 *PAI*(*polyamideimide* 聚醯胺亞醯胺)與 *epoxy* 反應，再將此反應生成物與以雙胺(*diamine*)改質之 *BMI* 摻合(*blend*)，用以增加所得之接著劑與金屬之接著性強度並改善其耐熱性(實驗證明，此接著劑與銅接著之剝離強度大於 1.2kg/cm ，在熔融銲錫爐中浸30秒，不產生變化)，惟所用 *BMI* 為市售一般以雙胺改質之 *BMI*，用雙胺不能太多(如 *Kerimide 601*，雙胺只用 7%)，太多則改質之 *BMI* 之耐熱性將較以 *BMI double bond*(雙鍵)自行反應所得者不如遠甚，*Tg* 亦下降很多；然如 *BMI* 不經改質即直接塗敷於基材上反應，則會因尺寸收縮過大而造成平坦度不良的問題。

五、發明說明()

發 明 目 的

本發明人等鑒於此先前技藝之缺點，思圖改進，經長時間潛心研究，乃發明本案之高耐熱性接著劑組成物，並消除上述之各項缺點。

緣是，本發明之主要目的在提供一種接著劑組成物，耐熱性佳，且具有高玻璃轉換溫度 T_g 。

本發明之另一目的在提供一種接著劑組成物，其塗佈於基材並硬化後，與基材接著性強，尺寸收縮小，最後製得之產品平坦度良好。

本發明之詳細說明

為使 貴審查委員能更加了解本發明之實體內容，特徵及功效，茲詳細說明如后：

圖式部份

圖1.以熱壓機壓製P1/接著劑/銅箔疊層之情形

圖2.製成之 P1/接著劑/銅箔疊層

圖號部份

1.聚亞醯胺膜

2.接著劑

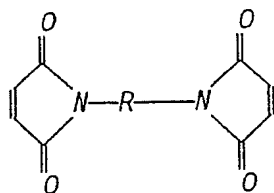
3.銅箔

4.熱壓機

本發明所用原料：

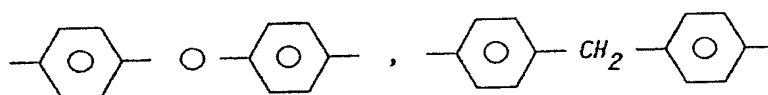
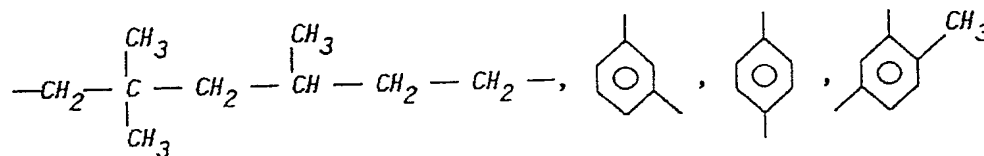
(1) 雙馬來亞醯胺及其衍生物：

雙馬來亞醯胺之結構式為



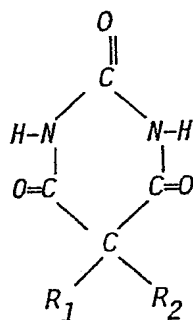
五、發明說明 ()

其中 R 可為 $-(CH_2)_2$, $-(CH_2)_6$, $-(CH_2)_8$, $-(CH_2)_{12}$



(2) 巴比土酸 (Barbituric acid) 及其衍生物:

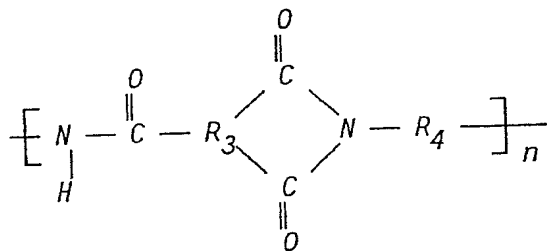
巴比土酸之結構式為



其中 R_1 與 R_2 可為 $-H$, $-CH_3$, $-C_6H_5$,
 $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH(CH_3)_2$,
 $-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$,
 $-CH-(CH_2)_2CH_3$
 $|$
 CH_3

(3) 聚醯胺醯亞胺 (Polyamide-imide PAI) 及其衍生物:

聚醯胺醯亞胺之結構式為



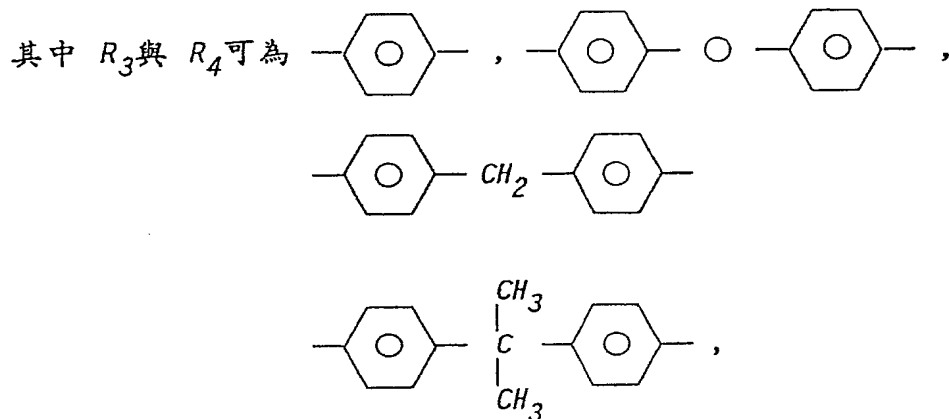
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

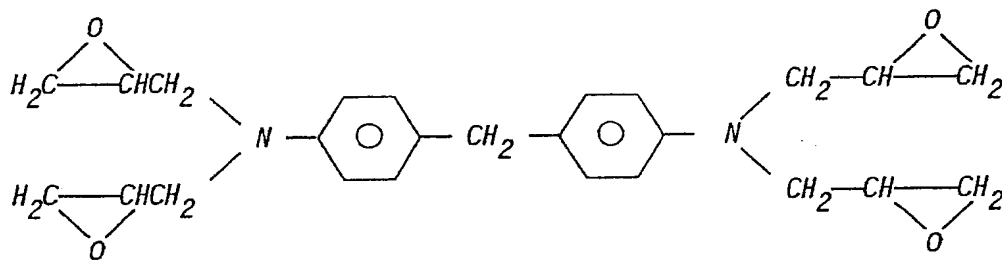
線

五、發明說明()

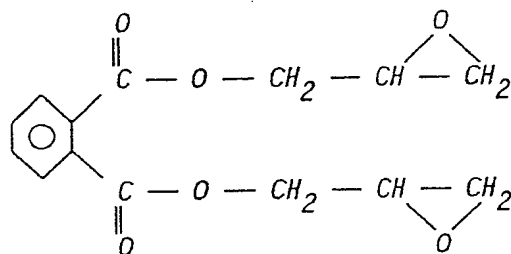


(4) 環氧樹脂(Epoxy)可為以下數種及其相關衍生物如含溴之環氧樹脂，或其混合物：

(I) 四縮水甘油甲叉二苯胺 *Tetraglycidylmethylenedianiline*

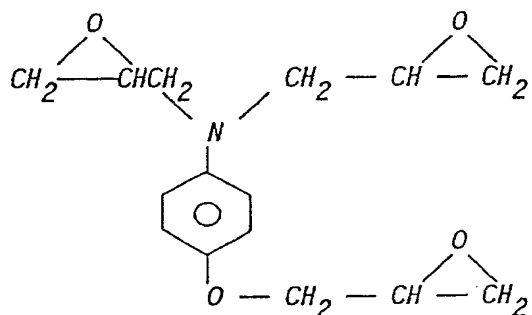


(II) 二縮水甘油鄰苯二酸 *diglycidyl ortho-phthalate*

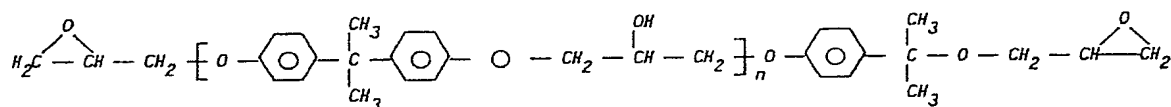


(III) *N,N'*-雙縮水甘油一鄰胺基苯縮水甘油醚 *N,N'*-diglycidyl
-*p*-aminophenyglycidyl ether

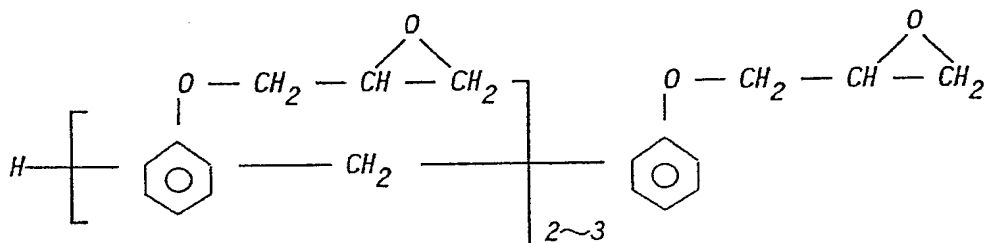
五、發明說明 ()



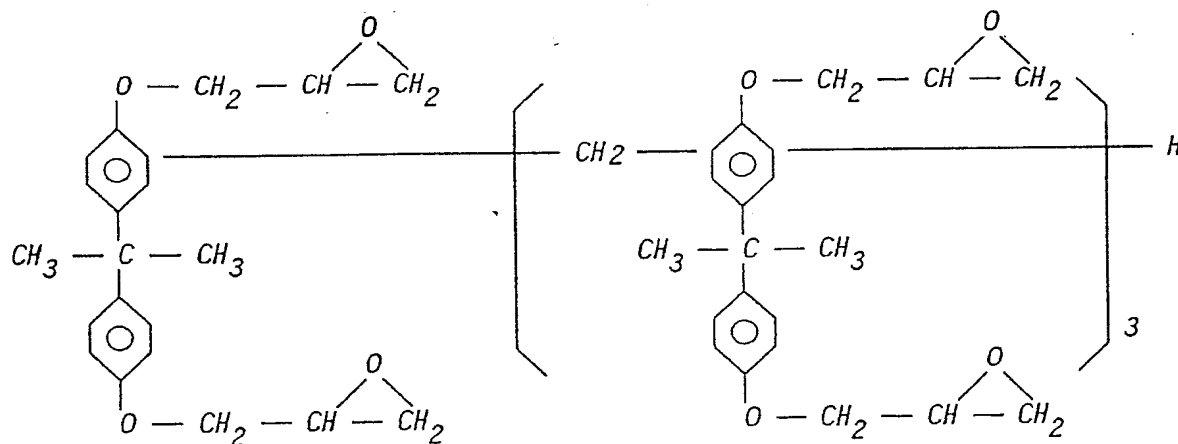
(IV) 雙苯酚 A 縮水甘油醚 diglycidyl ether of bisphenol A



(V) 酚醛縮水甘油醚 glycidyl ether of novolac

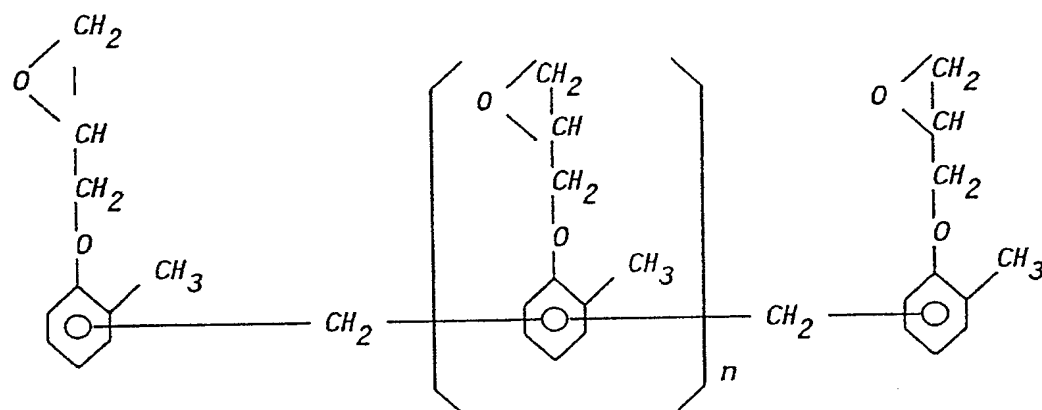


(VI) 雙苯酚 A 酚醛縮水甘油醚 glycidyl ether of BPA novolac



五、發明說明()

(VII)環氧甲苯酚酚醛 epoxy cresol novolac



本發明針對先前技術之缺點，利用特殊合成改質技術，將 BMI 經自由基反應(free radical reaction)作適當改質，使 BMI 之雙鍵先行反應，即將 BMI 之單體改質為仍可溶於溶劑而具較高分子量之寡合物(Oligomer)，再與以環氧樹脂改質過之聚醯胺亞醯胺作適量之摻合而成所需之接著劑組成物。因 BMI 本身之改質係使其雙鍵以自由基反應方式先行反應，故於接著劑塗佈於基材並硬化時，其尺寸收縮自然較小，且具良好接著性。以雙胺(diamine)改質 BMI，因雙胺質較軟，故用以改質過之 BMI Tg 會下降，耐熱性較差，尺寸安定性亦受影響而下降。BMI 質硬，故以其自身之雙鍵以自由基反應方式硬化反應改質，所得之接著劑組成物 Tg 較高，尺寸安定性(即表面平坦度)，耐熱性及與金屬之接著性均佳，克服先前技術之缺點，合於 3 層軟式印刷電路板及 3 層捲帶式自動接合方面之應用。

本發明接著劑之製程及使用：

1. BMI 之改質

以巴比土酸改質 BMI，巴比土酸(barbituric acid, BTA)與 BMI

五、發明說明()

之莫耳比介於 $1/10 \sim 1/3$ ，反應溫度為 $100^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ ，反應時間 $0.5 \sim 6$ 小時，加入適量溶劑使溶液之固含量為 $40\% \sim 60\%$ 。

2. PAI 之改質

以環氧樹脂改質聚醯胺醯亞胺，環氧樹脂之環氧基與聚醯胺醯亞胺之醯胺基之莫耳比介於 $1/3 \sim 1/1$ ，反應溫度為 $140^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ ，反應時間為 $0.5 \sim 6$ 小時，加入適量溶劑使溶液之固含量為 $30\% \sim 40\%$ 。

3. BMI/PAI 塗液 (varnish) 之製造

將上述 1 改質之 BMI 及上述 2 改質之 PAI 在 50°C 下摻合 (blend) 反應 1 小時後冷卻至室溫，加入適量溶劑正一甲基吡咯烷酮 [N-Methyl-Pyrrolidone, NMP] 即得 BMI/PAI 塗液，其總固含量為 $15 \sim 50\%$ ，其中，上述 1 改質之 BMI 及上述 2 改質之 PAI 之固含量分別佔此總固含量之 $60 \sim 90\%$ 及 $10 \sim 40\%$ 。

4. PI/接著劑/銅箔疊層 (laminate) 之製造

將上 3 所得之塗液均勻塗佈於銅箔上，置於烘箱內烘烤，取出後依圖 1 所示疊層及壓合製程製出 PI/接著劑/銅箔疊層。

5. 測試

將所得 PI/接著劑/銅箔疊層做下列測試：

- (1) 接著強度——測試接著劑與銅箔之接著強度
- (2) 280°C 錫爐 (soldering test)——耐熱性測試
- (3) 玻璃轉變溫度 T_g ——測試溫度安定性
- (4) 尺寸收縮率

本發明接著劑可用於銅、鋁、鉻、鈦、鎳、金、銀等金屬與聚亞醯胺、聚亞醯胺脂、聚亞醯胺醚、聚醯胺脂、聚醯胺醚及聚醯胺醯亞胺等聚合物間之接著。

五、發明說明()

實施例

(1) 聚醯胺醯亞胺(PAI)之製備

取25克甲二異氰酸脂(Methylene diisocyanate)加入含有19.2克苯偏三酸酐(trimellitic anhydride)之500毫升三頸燒瓶中，再倒入100毫升二甲基乙醯胺(dimethylacetamide)，在160°C下反應約2小時至無氣泡產生時再冷卻，得固含量約為31%。

(2) 以 BTA 改質 BMI

以120克N,N'-4,4'-二苯基甲烷—雙馬來醯亞胺(N,N'-4,4'-diphenylmethylbismaleimide)溶於160克丁內酯(butyrolactone)中，並於此混合溶液中加入10.5克巴比土酸，在120°C下攪拌3小時即可，固含量約為45%。

(3) 以 Epoxy 改質聚醯胺醯亞胺(PAI)

取4.8克 epoxy(三井石油化學製品，環氧當量190)加入73.2克上(1)所得之 PAI 中，使兩者在150°C反應1小時後冷卻至室溫，固含量為35.5%。

(4) BMI/PAI 塗液(varnish)之製備

將上(2)改質之 BMI 及(3)改質之 PAI 在50°C混合反應1小時後冷卻至室溫，加入適量溶劑NMP，使塗液之固含量為30%。

(5) PI/接著劑/銅箔疊層(laminate)之製造

將上(4)所製得之塗液均勻塗佈於銅箔上，置於160°C烘箱中烘烤10分鐘，取出後以圖1所示之疊層及壓合製程製造 PI/接著劑/銅箔疊層。

(6) 測試

a. 接著強度測試

五、發明說明()

以上(5)製得之疊層，以銅箔面脫脂劑，5%氫氧化鈉水溶液，5%硫酸水溶液清洗各 1 分鐘，再以清水沖洗 2 分鐘後以空氣槍吹乾，再置入 80°C 烘箱乾燥。將洗淨之銅箔面熱壓一層乾膜(dry film)。經曝光、顯影、蝕刻、去乾膜等過程製得 1/8 吋線寬之銅線、利用拉力機(機型 AG5000A-Shimadzu)做 90° 剝離測試，剝離速度為 25mm/min，所得之值列於表 1。

b. 玻璃轉變溫度 Tg 測試

將上(4)所得 BMI/PAI 塗液沾於特定長度之玻璃棉條上一定厚度，在 110°C 下烘乾，再以分析儀器 (Plastics Analysis Instruments Model TBA/HP-01) 測量其 Tg。

c. 280°C 錫爐測試(soldering test)

將(5)所得 PI/接著劑/銅箔疊層浸於 280°C 錫爐內 30 秒，觀其變化情形，所得結果列於表 1。

d. 尺寸收縮率測試

將接著劑膜切割成 10cm×10cm 大小，在其四角標記四個定位點，量測其位置座標，再置於 250°C 烘烤 4 小時後，冷卻至室溫，測量四個定位點位置座標，計算其收縮率，所得結果列於表 1。

比較例 1

(1) 取 4.8 克環氧樹脂(三井石油化學製品，環氧當量 190)及 22.7 克聚醯胺醯亞胺(PAI)，置入 1L 之三頸瓶中，加入 335 毫升之正一甲基吡咯烷酮(NMP)混合溶解，在 150°C 反應 1 小時後冷卻至室溫。

(2) 再將 BMI(法國 Rone Poulenc 製品，Kerimide 601) 120 克加入上(1)製得之溶液中，在 50°C 下混合反應 1 小時，使完

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

197465

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

全溶解後加入適量正甲基吡咯烷酮(N-Methyl-Pyrrolidone, NMP)溶劑，調製固含量為30%。

(3) 依實施例方式測試接著強度、 T_g 、280℃錫爐及尺寸收縮率，結果如表1所示。

比較例二

(1) 取6.5克環氧樹脂(三井石油化學製品，環氧當量185)及21.0克聚醯胺亞醯胺(三菱化成製品)，置入 1L 之三頸瓶中，加入228毫升之二甲基甲醯胺(dimethyl formamide, DMF)，使其溶解，在160℃下反應 1 小時後冷卻至室溫。

(2) 再將未改質之 BMI(三井東壓製品) 125克加入上(1)製得之溶液中。

(3) 依實施例方式測試接著強度、 T_g 、280℃錫爐及尺寸收縮率，結果如表1所示。

表1 測試數據

| 測試項目 例 | 接著強度 磅/吋 | 尺寸收縮率 (250℃, 4h) | T_g (℃) | 浸錫爐 (280℃, 30秒) |
|-----------|-------------|---------------------|-----------|--------------------|
| 實施例 | 8.2 | 0.1% | > 280 | 不變形 |
| 比較例一 | 6.7 | 0.5% | 250 | 嚴重捲曲變形 |
| 比較例二 | 6.5 | 0.7% | 270 | 捲曲變形 |

本發明所製得之接著劑，使 PI 與銅箔之接著強度為8.21磅/吋，較以雙胺改質及未改質(實施例二)之 BMI所製得之接著強度(分別為6.7磅/吋及6.5磅/吋)皆強。

本發明所製得之接著劑，其 T_g 值大於280℃，較耐熱，在280℃之錫爐浸30秒仍不會變形。而以雙胺改質之 BMI(比較例一)所製得之接著劑，

六、申請專利範圍

Tg僅約250，耐熱性較差，故在280℃錫爐中浸30秒後，有嚴重捲曲變形情形。未經改質之 BMI 所製得之接著劑，Tg 為270℃，耐熱性亦較差，在280℃錫爐浸30秒後，亦有捲曲變形現象。

本發明所製得之接著劑架構較為緻密，故經250℃烘烤4小時後，尺寸收縮率僅0.1%，較其他兩種接著劑者均低。

本發明利用特殊合成改質技術，將 BMI 經自由基反應作適當改質，使 BMI 之雙鍵先行反應，再與以環氧樹脂改質過之聚醯胺亞醯胺作適當接合而成所需之接合劑組成物，玻璃轉換溫度高，尺寸安定性(即表面平坦度)佳，耐熱性及與金屬之接著性均佳，合於3層軟性印刷電路板及3層捲帶式自動接合方面之應用，具有產業上利用價值，合於我國專利法第一條之規定，敬請准予發明專利。又有待言者，凡依本發明申請專利範圍之特徵及精神所做之各種變化及修飾，皆應仍屬本發明涵蓋之範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

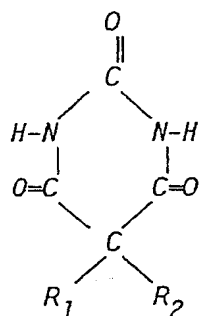
裝

訂

線

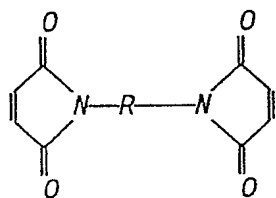
六、申請專利範圍

1. 一種高耐熱性接著劑組成物，其係以巴比土酸 (barbituric acid) 或其衍生物改質之雙馬來亞醯胺 (bismaleimide) 溶液摻合以環氧樹脂改質之聚醯胺醯亞胺 (polyamideimide) 溶液製成之固含量為 15%-50% 之組成物，巴比土酸或其衍生物與雙馬來亞醯胺之莫耳比為 1/10~1/3，環氧樹脂與聚醯胺醯亞胺之莫耳比為 1/3-1/1，巴比土酸及其衍生物之結構式為：

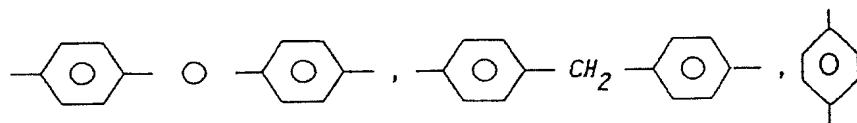


其中 R1 與 R2 可為 -H, -CH₃, -C₆H₅

雙馬來亞醯胺及其衍生物之結構式為：



其中 R 可為 -(CH₂)₂ , -(CH₂)₆ ,



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

197465

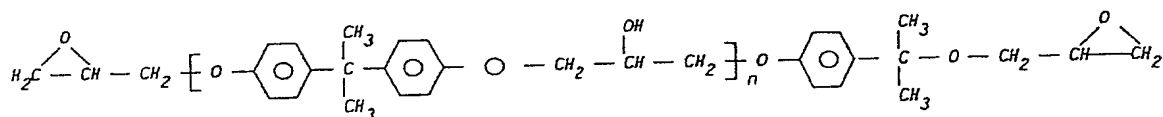
第二次

修正本

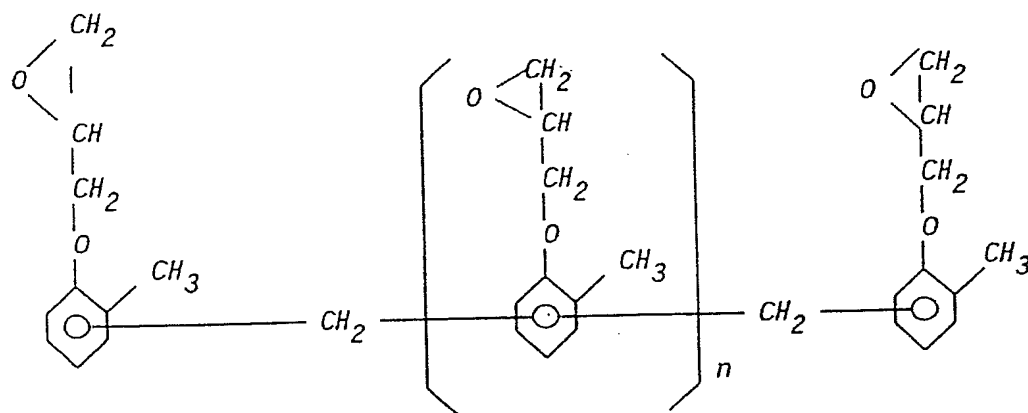
A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

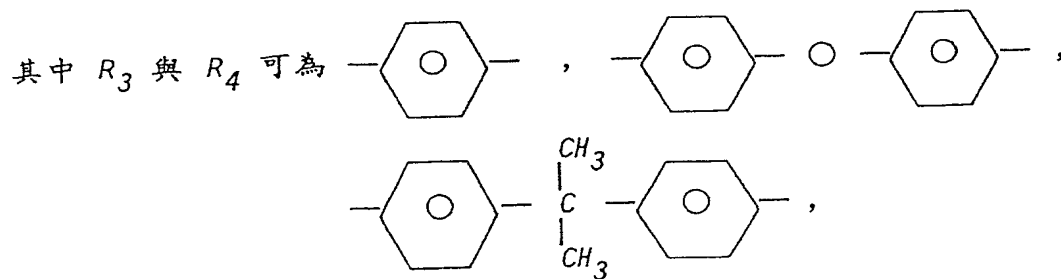
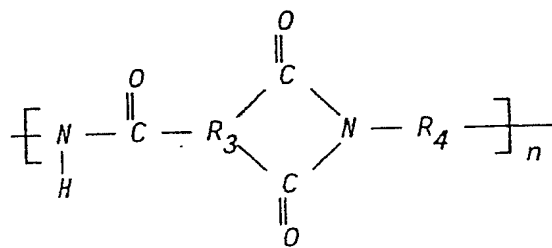
(3) 雙苯酚 A 縮水甘油醚



(4) 環氧甲苯酚酚醛



聚醯胺醯亞胺之結構式為：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

197465

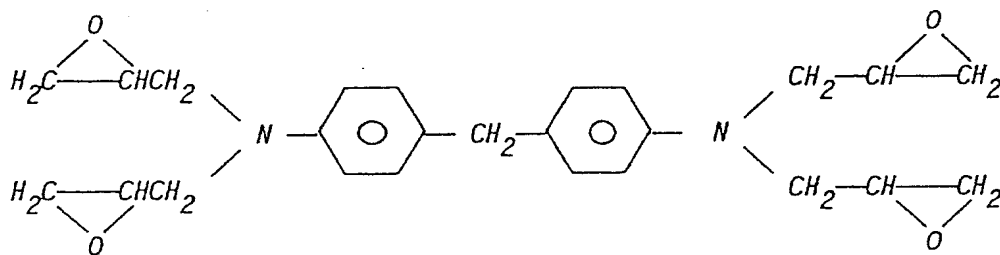
第一次修正

A7
B7
C7
D7

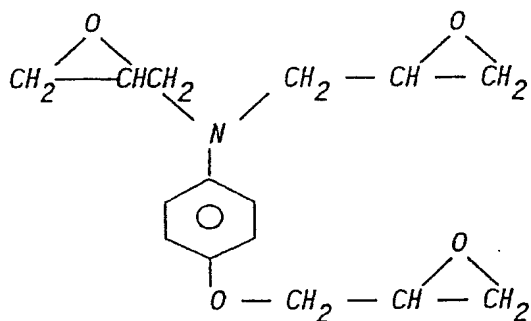
六、申請專利範圍

環氧樹脂可為以下數種或其相關之衍生物，如含溴之環氧樹脂或其混合物：

(1) 四縮水甘油甲叉二苯胺



(2) N,N'-雙縮水甘油-鄰胺基苯縮水甘油醚



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

197465

第二次

修正本

A7
B7
C7
D7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍1所述之高耐熱性接著劑組成物，其中以巴比土酸或其衍生物改質雙馬來醯亞胺之製造方式為：
 - (1) 巴比土酸或其衍生物與雙馬來醯亞胺之莫耳比為 $1/10 \sim 1/3$ ，加入適量溶劑，使其固含量為 $40\% \sim 60\%$ ；
 - (2) 反應溫度： $100^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ ；
 - (3) 反應時間： $0.5 \sim 6$ 小時。
3. 如申請專利範圍1所述之高耐熱性接著劑組成物，其中以環氧樹脂改質聚醯胺醯亞胺之製造方式為：
 - (1) 環氧樹脂之環氧基與聚醯胺醯亞胺之醯胺基之莫耳比為 $1/3 \sim 1/1$ ，加入適量溶劑，使其固含量為 $30\% \sim 40\%$ ；
 - (2) 反應溫度為 $140^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ ；
 - (3) 反應時間為 $0.5 \sim 6$ 小時。
4. 如申請專利範圍1所述之高耐熱性接著劑組成物，其可用於銅、鋁、鉻、鎳、鈦、金、銀等金屬與聚亞醯胺、聚亞醯胺酯(polyesterimide)、聚亞醯胺醚(polyetherimide)、聚醯胺酯(polyesteramide)、聚醯胺醚(polyetheramide)及聚醯胺醯亞胺等聚合物間之接著。
5. 如申請專利範圍1所述之高耐熱性接著劑組成物，其中經改質之雙馬來亞醯胺與經改質之聚醯胺醯亞胺之摻合溶液中以巴比土酸或其衍生物改質之雙馬來亞醯胺之固含量佔該摻合溶液總固含量之 $60\% \sim 90\%$ 。
6. 如申請專利範圍1所述之高耐熱性接著劑組成物，其中經改質之雙馬來亞醯胺與經改質之聚醯胺醯亞胺之摻合溶液中以環氧樹脂改質之聚醯胺醯亞胺之固含量佔該摻合溶液總固含量之 $10\% \sim 40\%$ 。

197465

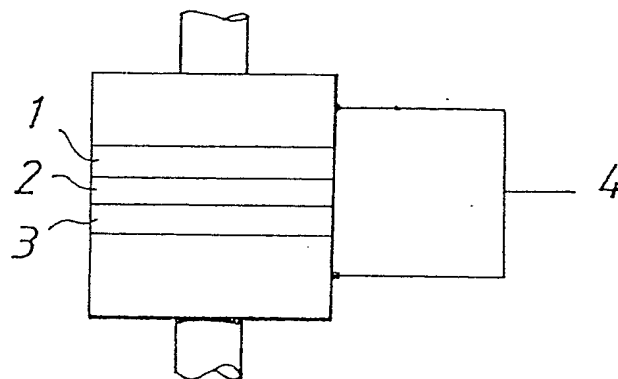


Fig. 1.

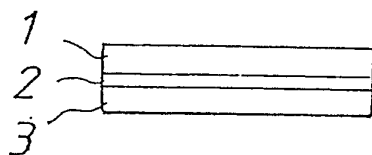


Fig. 2.